

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

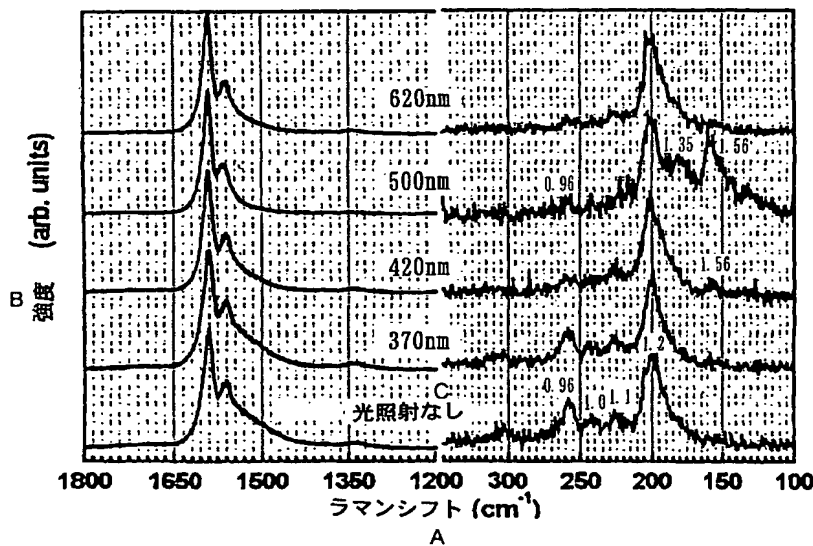
(10) 国際公開番号
WO 2004/060801 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 31/02
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/004182
(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 1 日 (01.04.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-718 2003 年 1 月 6 日 (06.01.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉
県 川口市 本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP). 日本電気
株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001
東京都 港区 芝 5 丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 飯島 澄男
(IJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒468-0011 愛知県 名古屋
市 天白区 平針 1-1 1 1 0-4 0 2 Aichi (JP). 湯田
坂 雅子 (YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒300-2635 茨
城県 つくば市 東光台 2-8-3 Ibaraki (JP). 張 民芳
(ZHANG, Minfang) [JP/JP]; 〒305-0861 茨城県 つくば
市 谷田部 4 7 7 4-1-2-3 0 8 Ibaraki (JP).
(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062
東京都 港区 青山 6 丁目 1 1 番 1 号 スリーエフ南青
山ビルディング 7 F Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF SELECTING STRUCTURE OF CARBON NANOTUBE THROUGH PHOTOIRRADIATION

(54) 発明の名称: 光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法

A...RAMAN SHIFT C...NO PHOTOIRRADIATION
B...INTENSITY

(57) Abstract: A method of selectively obtaining a carbon nanotube of specified structure, comprising irradiating carbon nanotubes with rays of single wavelength so as to bring a carbon nanotube of specified electronic state to an excited state, oxidizing the carbon nanotube in excited state with the use of oxygen or an oxidizer and effecting combustion thereof into extinction so that a carbon nanotube with a structure different from that of the extinct carbon nanotube is selectively obtained.

(57) 要約: 単波長の光をカーボンナノチューブに照射し、特定の電子状態のカーボンナノチューブを励起状態として、酸素あるいは酸化剤により励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させることで、消滅するカーボンナノチューブと異なる構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得て、特

[続葉有]



WO 2004/060801 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法

技術分野

この出願の発明は、光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、光照射および低温での燃焼により特定の構造のカーボンナノチューブのみを選択的に得ることのできる、光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法に関するものである。

背景技術

カーボンナノチューブは、発見されて以来、電子半導体、電子デバイスあるいはその他の分野への応用が強く期待されており、多くの研究者により様々な研究が行われている。

カーボンナノチューブのうち、たとえば単層カーボンナノチューブは炭素の六角員環からなる一枚のグラファイトシートを筒状に巻いた形状を有しており、そのグラファイトシートの巻き方、すなわちカーボンナノチューブの直径やカイラリティ（螺旋度）によってカーボンナノチューブの導電性が全く異なり、金属あるいは半導体になることが知られている。

しかしながら、これまでのカーボンナノチューブの製造方法では生成するカーボンナノチューブの直径やカイラリティを制御することはできず、不均一なものしか得られてこなかったため、それら直径やカイラリティによるカーボンナノチューブの導電性の違いを十分に生かすことはできていなかった。

一方で、近年、光照射は化学反応を促進させることが可能なことが分かってきており、最近になってフラレンの反応が光励起

の補助により行われるといったことも見出されている。これらの事実により光照射が単層カーボンナノチューブ（SWNTs）の化学反応に何らかの影響を与える可能性があると考えられるが、これまで光照射による単層カーボンナノチューブの化学反応への影響は全く未知のものであった。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、特定の構造のカーボンナノチューブを選択的に燃焼し消滅させることで、消滅するカーボンナノチューブと異なる構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得る方法を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、まず第1には、単波長の光をカーボンナノチューブに照射し、特定の電子状態のカーボンナノチューブを励起状態として、酸素あるいは酸化剤により励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させることで、消滅するカーボンナノチューブと異なる構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得ることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法を提供する。

第2には、この出願の発明は、第1の発明において、0℃以上500℃以下の温度で励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法を提供する。

第3には、第1または2の発明において、酸化剤が、過酸化水素水、硝酸あるいは過マンガン酸カリウムであることを特徴とするカーボンナノチューブの構造選択法を提供する。

第4には、第1ないし3のいずれかの発明において、カーボン

ナノチューブに異なる波長の光を各々照射し、各々の光の波長に対応した特定の構造を有するカーボンナノチューブを選択的に酸化させかつ燃焼させて消滅させることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法を提供する。

さらに、第5には、第1ないし3のいずれかの発明においてカーボンナノチューブに複数の異なる波長の光を順次照射することで、特定の構造を有するカーボンナノチューブのみを選択的に得ることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法を提供する。

また、第6には、第1ないし5のいずれかの発明において、カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法をも提供する。

図面の簡単な説明

図1は、この発明の実施例のラマンスペクトルを例示した図である。

図2は、この発明の実施例の吸収スペクトルを例示した図である。

図3は、この発明の他の実施例のラマンスペクトルを例示した図である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

この出願の発明の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法は、単波長の光をカーボンナノチューブに照射し、特定の電子状態のカーボンナノチューブが光を吸収して励起状態となり、

酸素あるいは酸化剤によりその励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させることで、消滅するカーボンナノチューブと異なる構造を有するカーボンナノチューブのみを選択的に得ることを大きな特徴としている。このとき0℃以上500℃以下の温度で励起状態であるカーボンナノチューブを好適に酸化させかつ燃焼させて消滅させることができる。

すなわちカーボンナノチューブに単波長の光を照射することで、0℃以上500℃以下の低温で特定の構造を有するカーボンナノチューブのみを燃焼して消滅させることができ、結果的にその消滅するカーボンナノチューブとは異なる構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得ることができるのである。

なお、このときカーボンナノチューブに照射する光としては、単波長の光であればどのような光であってもよく、レーザー光であっても、また非レーザー光であってもよい。また、カーボンナノチューブを酸素により酸化させる場合にはカーボンナノチューブが酸化可能な程度酸素が存在する雰囲気中であればよく、たとえば空気中など、酸素のみではない雰囲気中であってもよい。なお、酸素を含んだ雰囲気中においては100℃～500℃の温度範囲で特定の構造のカーボンナノチューブを燃焼させることができる。

また一方、カーボンナノチューブを酸化させる酸化剤としては、任意の酸化剤を用いることができるが、とくに過酸化水素水、硝酸あるいは過マンガン酸カリウムを好適に用いることができ、たとえば過酸化水素水（濃度10～30％）を用いた場合、0℃～100℃の範囲で特定の構造のカーボンナノチューブを燃焼させ消滅させることができる。

上記のように、この出願の発明の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法は、カーボンナノチューブに単波長の光を照射することで、特定の構造を有するカーボンナノチューブを励起

させてその酸化を促進させることができ、それにより低温の加熱で励起されたカーボンナノチューブを燃焼させ消滅させることができることから、消滅せずに残ったカーボンナノチューブを損傷させることがなく、良質な特定の構造のカーボンナノチューブを得ることができるのである。

またこの出願の発明の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法においては、カーボンナノチューブに異なる波長の光を各々照射し、各々の光の波長に対応した特定の構造を有するカーボンナノチューブを選択的に酸化させかつ燃焼させて消滅させることで、適宜必要な構造のカーボンナノチューブを選択的に得ることが可能となる。

さらに、カーボンナノチューブに複数の異なる波長の光を順次照射することで、1つの波長の光を照射する場合よりさらに限定した特定の構造を有するカーボンナノチューブのみを選択的に得ることができる。

上記のような方法を用いることにより、金属あるいは半導体といった、必要とする電気特性を有するカーボンナノチューブを容易に選択的に得ることができるのである。

なお、とくにこの出願の発明の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法は、単層カーボンナノチューブに対して好適に行うことができ、容易かつ確実に必要とする電気特性を有する特定の構造の単層カーボンナノチューブを得ることができるのである。

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この出願の発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

実 施 例

<実施例 1>

高圧において一酸化炭素を加熱してカーボンナノチューブを合成する方法 ($\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) である H i p c o 法により生成された単層カーボンナノチューブを H C l で処理して F e を除去後、空気中において波長 3 7 0 n m、4 2 0 n m、5 0 0 n m、6 2 0 n m の光を用いてそれぞれ温度 3 2 0 ℃ で 2 時間光照射した。

それらのラマンスペクトルを図 1 に示す。光照射なしの場合と比較して分かるように波長 3 7 0 n m の光は単層カーボンナノチューブの酸化には全く影響を与えなかったが、他の波長の光はある特定の構造の単層カーボンナノチューブの酸化を促進させた。単層カーボンナノチューブに波長 4 2 0 n m の光が照射された場合、ラマンスペクトルが示しているように直径 0 . 9 6 n m と直径 1 . 0 n m の単層カーボンナノチューブは完全に消滅し、1 . 1 n m と 1 . 2 n m の直径のものは消滅せず残った。波長 5 0 0 n m の光で照射した場合、直径が約 1 . 0 n m と約 1 . 1 n m の単層カーボンナノチューブは消滅したが、一方でこの場合、直径約 1 . 3 5 n m と約 1 . 5 6 n m の 2 つの新しい単層カーボンナノチューブが現れた。

さらに、波長 6 2 0 n m の光を用いて光照射を行った結果、直径約 1 . 2 n m の単層カーボンナノチューブのみが残り、他の直径のカーボンナノチューブは消滅した。なお X 線光電子分光法 (X P S) から H i P c o 法によって形成されたすべての試料中の酸素濃度や C と O の化学結合の種類は、異なる波長の光の照射あるいは光照射なしでもほぼ同じ結果であることが示された。これにより消滅した単層カーボンナノチューブは、酸素との化学反応やカルボニルやカルボキシル化合物の形成の代わりに選択的に燃焼

されたことが分かった。

次に図 2 に光照射なしの場合および波長 370 nm、420 nm、500 nm、620 nm の光を用いてそれぞれ温度 320 °C で 30 分間光照射した場合の吸収スペクトルを示す。この吸収スペクトルは光照射がバンド S_{11} のピーク（第 1 中間体遷移に相当）に影響を与えないことを示しているが、1.37 eV の S_{22} （第 2 中間体遷移に相当）のピーク強度は直径 1.2 nm の単層カーボンナノチューブに相当し、その強度は 420 nm、500 nm あるいは 620 nm の光の照射後に増大し、1.5 eV と 1.63 eV の S_{22} のピーク強度（直径 1.1 nm と 1.0 nm の単層カーボンナノチューブに相当する）は減少している。

これらの結果は、光照射が単層カーボンナノチューブの酸化を促進していることを示しており、特定の波長の光は選択的に特定の構造の単層カーボンナノチューブを酸化し燃焼させ消滅させたことを意味している。

<実施例 2>

次に実施例 1 と同様の方法で生成された単層カーボンナノチューブを過酸化水素水中に入れ、100 °C の過酸化水素水中において、波長 488 nm の光を用いて 2 分間光照射した際のラマンスペクトルを図 3 に示す。なお比較のため、単層カーボンナノチューブを 100 °C の過酸化水素水中に入れた状態で光照射なしの場合のラマンスペクトルも同様に図 3 中に示す。

図 3 から明らかなように波長 488 nm の光照射した場合、 200 cm^{-1} のピークが減少しているのに対し、光照射なしの場合には過酸化水素水による処理の前後ではラマンスペクトルの変化が見られなかった。

したがって、この実験結果から過酸化水素水のような酸化剤を用いた場合にも、光照射が単層カーボンナノチューブの酸化を促

進していることを示しており、特定の波長の光は選択的に特定の構造の単層カーボンナノチューブを酸化し燃焼させ消滅させたことを意味している。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、光照射および低温での燃焼により特定の構造のカーボンナノチューブのみを選択的に得ることのできる、光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法が提供される。

請求の範囲

1. 単波長の光をカーボンナノチューブに照射し、特定の電子状態のカーボンナノチューブを励起状態として、酸素あるいは酸化剤により励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させることで、消滅するカーボンナノチューブと異なる構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得ることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法。
2. 0℃以上500℃以下の温度で励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させることを特徴とする請求項1記載の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法。
3. 酸化剤が、過酸化水素水、硝酸あるいは過マンガン酸カリウムであることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノチューブの構造選択法。
4. カーボンナノチューブに異なる波長の光を各々照射し、各々の光の波長に対応した特定の構造を有するカーボンナノチューブを選択的に酸化させかつ燃焼させて消滅させることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法。
5. カーボンナノチューブに複数の異なる波長の光を順次照射することで、特定の構造を有するカーボンナノチューブのみを選択的に得ることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法。
6. カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1ないし5いずれかに記載の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法。

図 1

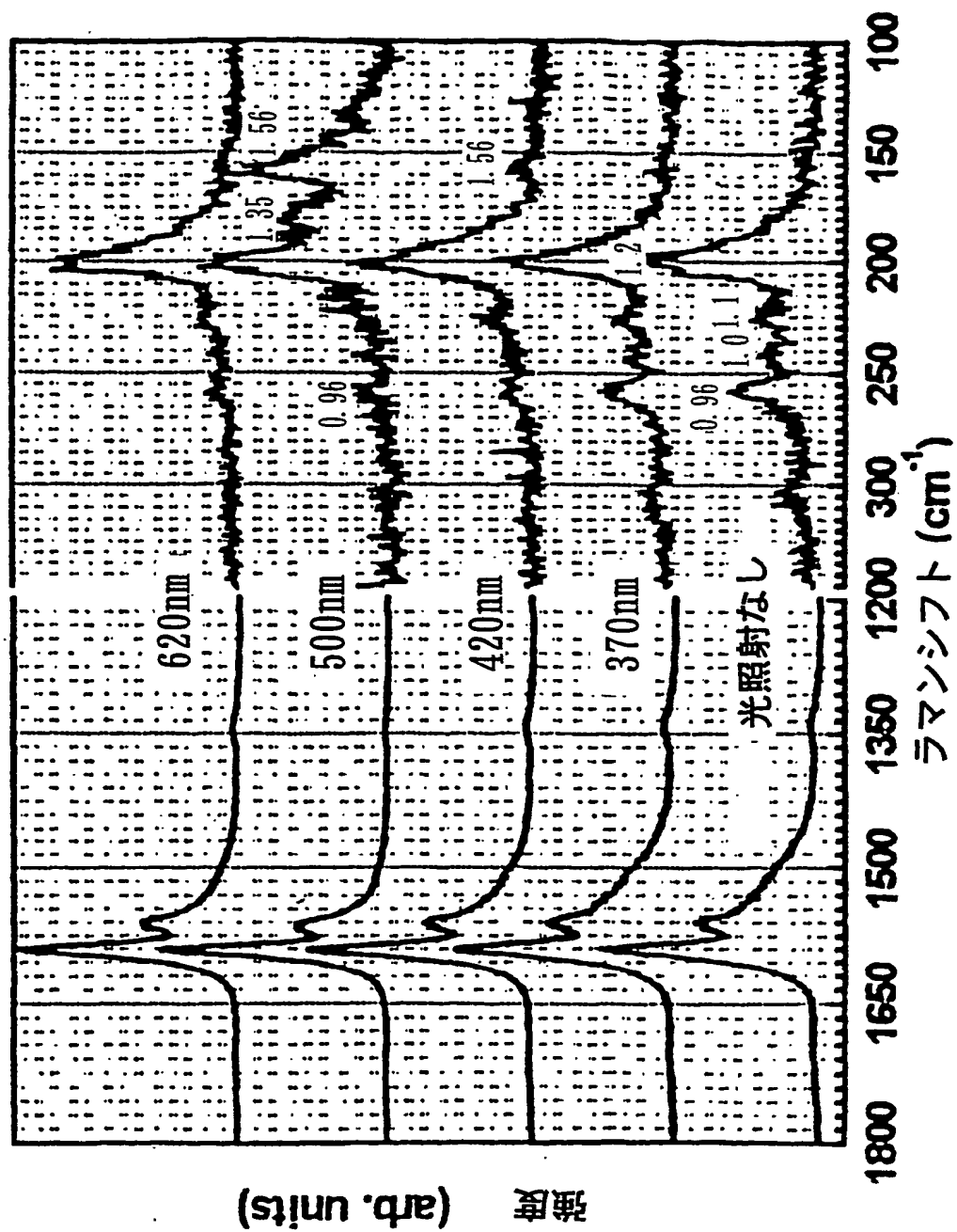


図 2

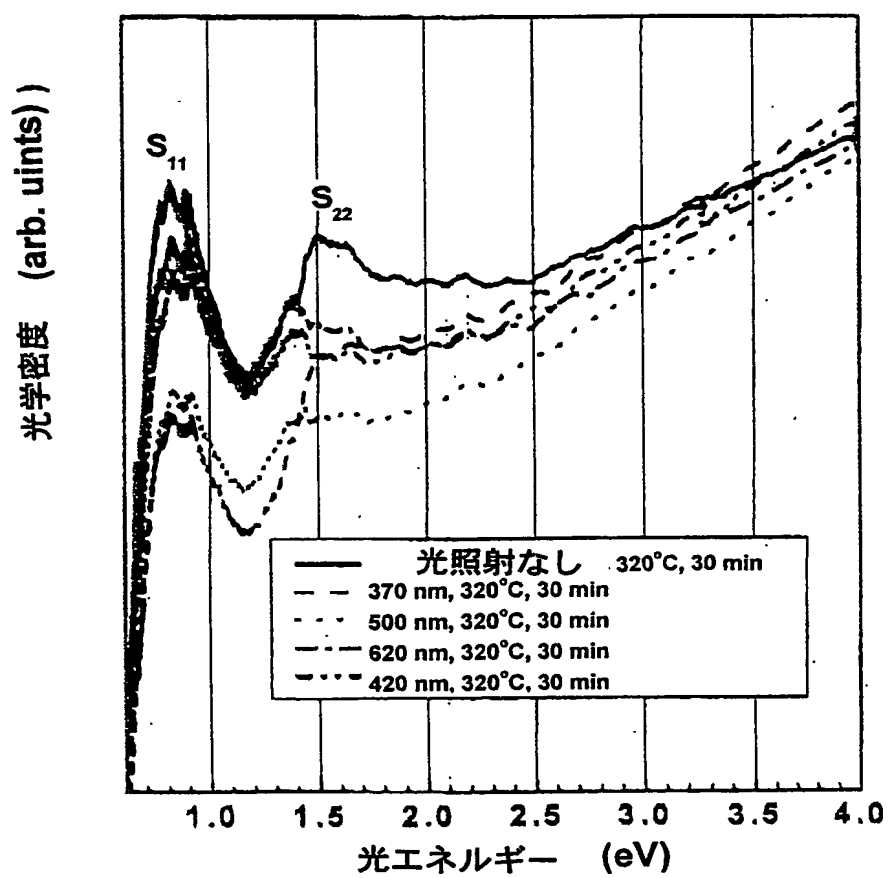
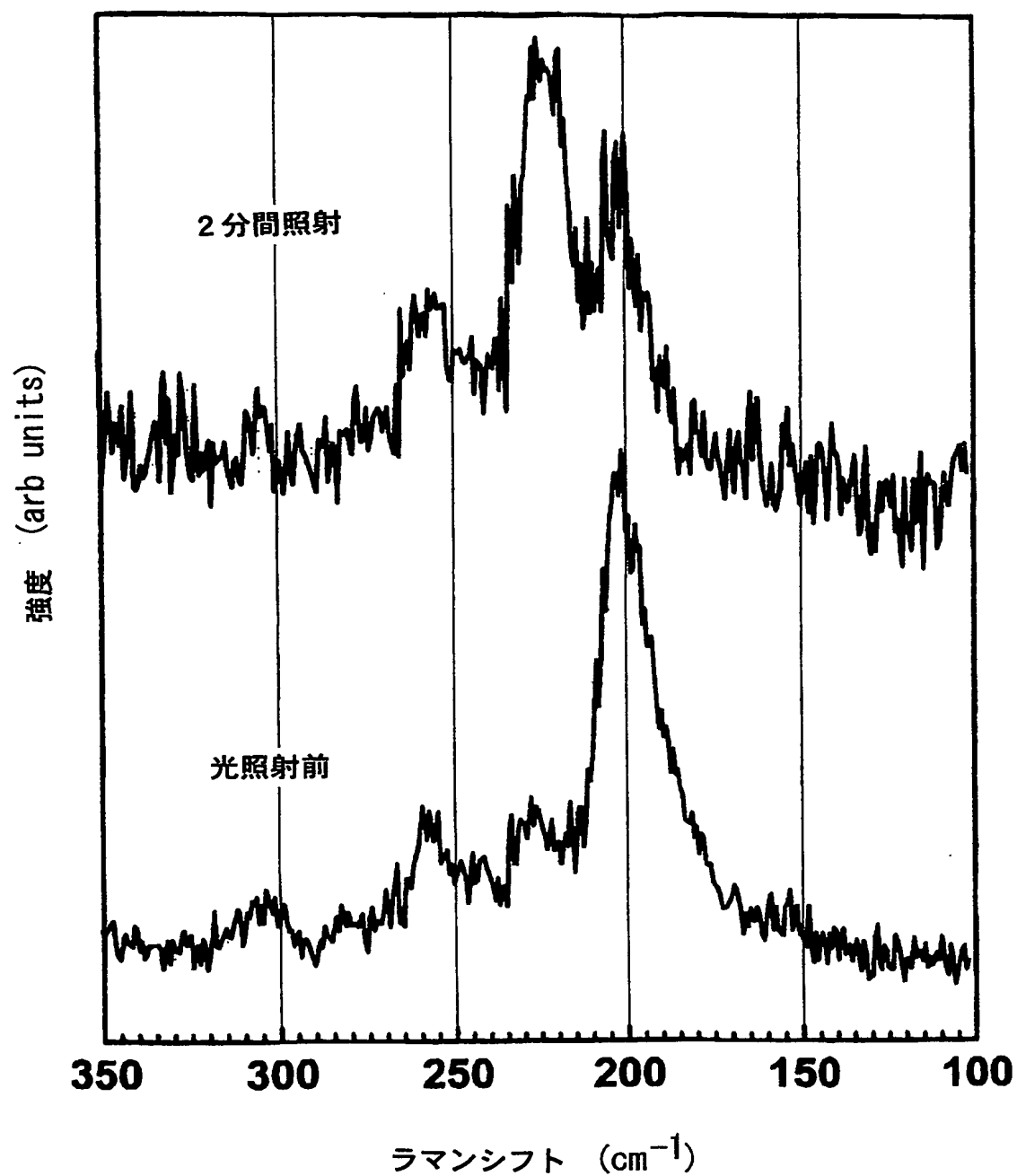


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus FILE(JOIS), Web of Science, Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	P.D.KICHAMBARE et al., Laser irradiation of carbon nanotubes, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 2001, Vol.72, pages 218 to 222	1-6
A	N.BRAIDY et al., Oxidation of Fe Nanoparticles Embedded in Single-Walled Carbon Nanotubes by Exposure to a Bright Flash of White Light, NANO LETTERS, 2002, Vol.2, No.11, pages 1277 to 1280	1-6
A	WO 98/39250 A1 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY), 11 September, 1998 (11.09.98), Full text & AU 9865456 A & EP 1015384 A1 & JP 2002-515847 A & US 2002/085968 A1	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2003 (17.06.03)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2003 (01.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04182

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-255519 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 11 September, 2002 (11.09.02), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-80211 A (Canon Inc.), 19 March, 2002 (19.03.02), Full text (Family: none)	1-6
A	EP 1129990 A1 (LUCENT TECHNOLOGIES INC.), 05 September, 2001 (05.09.01), & AU 200123085 A & JP 2001-262343 A & CA 2331278 A1 & KR 200185509 A	1-6
E,A	JP 2003-146631 A (Japan Science and Technology Corp.), 21 May, 2003 (21.05.03), Full text (Family: none)	1-6
T	M.YUDASAKA et al., Diameter-selective removal of single-wall carbon nanotubes through light-assisted oxidation, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 04 June, 2003 (04.06.03), Vol.374, pages 132 to 136	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlusファイル (JOIS)

Web of Science

Science Direct

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	P.D.KICHAMBARE et al, Laser irradiation of carbon nanotubes, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 2001, vol.72, p.218-222	1-6
A	N.BRAIDY et al, Oxidation of Fe Nanoparticles Embedded in Single-Walled Carbon Nanotubes by Exposure to a Bright Flash of White Light, NANO LETTERS, 2002, Vol.2, No.11, p.1277-1280	1-6
A	WO 98/39250 A1 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY) 1998.09.11 全文, & AU 9865456 A, & EP 1015384 A1, & JP 2002-515847 A, & US 2002/085968 A1	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.06.03

国際調査報告の発送日

01.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之



4G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-255519 A (株式会社豊田中央研究所) 2002.09.11 全文、(ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-80211 A (キャノン株式会社) 2002.03.19 全文、(ファミリーなし)	1-6
A	EP 1129990 A1 (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 2001.09.05 全文、& AU 200123085 A, & JP 2001-262343 A, & CA 2331278 A1, & KR 200185509 A	1-6
E,A	JP 2003-146631 A (科学技術振興事業団) 2003.05.21 全文、(ファミリーなし)	1-6
T	M.YUDASAKA et al, Diameter-selective removal of single-wall carbon nanotubes through light-assisted oxidation, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 2003.06.04, vol.374, p.132-136	1-6